

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-12171

(P2005-12171A)

(43) 公開日 平成17年1月13日 (2005. 1. 13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

H 0 1 L 21/208

H 0 1 L 21/208

D

4 G 0 7 7

C 3 0 B 11/06

C 3 0 B 11/06

5 F 0 5 3

C 3 0 B 29/38

C 3 0 B 29/38

D

審査請求 未請求 請求項の数 40 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2004-75103 (P2004-75103)  
(22) 出願日 平成16年3月16日 (2004. 3. 16)  
(31) 優先権主張番号 特願2003-78814 (P2003-78814)  
(32) 優先日 平成15年3月20日 (2003. 3. 20)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
(31) 優先権主張番号 特願2003-153236 (P2003-153236)  
(32) 優先日 平成15年5月29日 (2003. 5. 29)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地  
(71) 出願人 598058298  
森 勇介  
大阪府交野市私市 8 - 1 6 - 9  
(74) 代理人 110000040  
特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ  
(72) 発明者 北岡 康夫  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下  
電器産業株式会社内  
(72) 発明者 峯本 尚  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下  
電器産業株式会社内

最終頁に続く

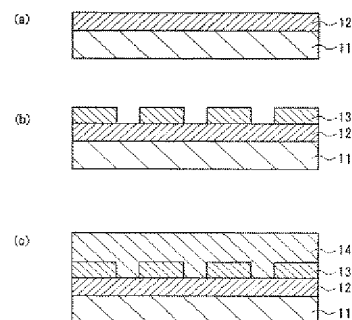
(54) 【発明の名称】 I I I 族窒化物基板の製造方法および半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 転位密度が小さいIII族窒化物基板を製造することが可能な製造方法およびそれを用いて製造される半導体装置を提供する。

【解決手段】 窒素を含む雰囲気下において、III族元素と前記窒素とをアルカリ金属融液中で反応させてII I族窒化物結晶を生成させ成長させるIII族窒化物基板の製造方法であって、予め準備されたIII族窒化物半導体層の複数の部分を、III族窒化物結晶の生成および成長の少なくとも1つのための種結晶として選択し、前記融液に前記種結晶の表面を接触させる製造方法である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

窒素を含む雰囲気下において、III族元素と前記窒素とをアルカリ金属融液中で反応させてIII族窒化物結晶を生成させ成長させるIII族窒化物基板の製造方法であって、予め準備されたIII族窒化物半導体層の複数の部分を、III族窒化物結晶の生成および成長の少なくとも1つのための種結晶として選択し、前記融液に前記種結晶の表面を接触させる製造方法。

## 【請求項2】

( i ) 組成式  $A_1uGa_vIn_{1-u-v}N$  (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。) で表されるIII族窒化物半導体層を準備する工程と、

( i i ) 前記半導体層の上部に、パターニングされたマスク膜を形成する工程と、

( i i i ) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記マスク膜から露出する前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含む請求項1に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項3】

前記マスク膜が、ダイヤモンドライクカーボンを含む請求項2に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項4】

前記マスク膜が、組成式  $A_1uGa_{1-u}N$  (ただし、 $0 < u \leq 1$ である。) で表される請求項2に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項5】

前記マスク膜のA 1の組成比が、前記半導体層のA 1の組成比よりも大きい請求項2に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項6】

前記( i )の工程が、原基板上に組成式  $A_1uGa_vIn_{1-u-v}N$  (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。) で表されるIII族窒化物半導体層を形成する工程である請求項2に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項7】

前記半導体層が、Ga Nを用いて形成され、前記マスク膜が組成式  $A_1uGa_{1-u}N$  (ただし、 $0.05 \leq u \leq 1$ である。) で表される請求項2に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項8】

前記マスク膜の表面若しくは全体が、酸化されている請求項4から7のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項9】

前記マスク膜がA 1を用いて形成され、前記マスク膜の表面若しくは全体が酸化されている請求項2に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項10】

( I ) 原基板上に、パターニングされたマスク膜を形成する工程と、

( I I ) 前記マスク膜から露出する前記原基板上に、組成式  $A_1uGa_vIn_{1-u-v}N$  (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。) で表されるIII族窒化物半導体層を形成する工程と、

( I I I ) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含む請求項1に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項11】

前記マスク膜が、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウムおよび窒化酸化アルミニウムからなる群から選択される少なくとも1つを含む請求項10に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項12】

前記マスク膜が、高融点金属または高融点金属化合物の少なくとも一方を含む請求項10に記載のIII族窒化物基板の製造方法

## 【請求項13】

前記マスク膜が、チタン、タングステン、モリブデン、ニオブ、タングステンシリサイド、モリブデンシリサイドおよびニオブシリサイドからなる群から選択される少なくとも一つを含む請求項10に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項14】

(A) 組成式  $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$  (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。) で表されるIII族窒化物半導体層を準備する工程と、

(B) 前記半導体層の表面の一部を酸化して酸化領域を形成する工程と、

(C) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記酸化領域以外の前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含む請求項1に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項15】

前記(A)の工程が、原基板上に組成式  $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$  (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。) で表されるIII族窒化物半導体層を形成する工程である請求項14に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項16】

前記(B)の工程は、

(B-1) 前記半導体層の表面にパターニングされたマスク膜を形成する工程と、

(B-2) 前記マスク膜から露出する前記半導体層の表面を酸化することによって前記酸化領域を形成する工程とを含む請求項14に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項17】

前記(B-2)の工程が、前記マスク膜から露出する前記半導体層の表面に酸素を注入することで酸化領域を形成する工程である請求項16に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項18】

(a) 原基板上に、組成式  $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$  (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。) で表されるIII族窒化物半導体層を形成する工程と、

(b) 前記半導体層上にパターニングされたマスク膜を形成し、前記マスク膜から露出する領域の半導体層を、前記原基板まで除去することにより、前記マスク膜で覆われている凸状のシード半導体層を形成する工程と

(c) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記シード半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含む請求項1に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項19】

前記原基板が、表面が(0001)面であるサファイア基板である請求項18に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

## 【請求項20】

前記マスク膜に複数の貫通孔が形成されており、前記貫通孔の部分で前記半導体層が露出している請求項2から13および15から19のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製

造方法。

【請求項21】

前記マスク膜がストライプ状にパターンニングされており、前記半導体層がストライプ状に露出している請求項2から13および15から19のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項22】

さらに、前記マスク膜を除去する工程を含む請求項2から13および15から21のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項23】

前記III族元素がガリウムであり、前記III族窒化物結晶が窒化ガリウムの結晶である請求項1から22のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項24】

前記雰囲気が、加圧雰囲気である請求項1から23のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項25】

前記融液が、アルカリ土類金属をさらに含む請求項1から24のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項26】

前記融液中で揺動させながら前記III族窒化物結晶を成長させる請求項1から25のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項27】

前記種結晶として選択したIII族窒化物半導体層の周期が、 $30\mu\text{m}$ 以上である請求項1から26のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法

【請求項28】

前記種結晶として選択したIII族窒化物半導体層の周期が、 $50\mu\text{m}$ 以上である請求項1から26のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法

【請求項29】

前記種結晶として選択したIII族窒化物半導体層の周期が、 $100\mu\text{m}$ 以上である請求項1から26のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法

【請求項30】

前記種結晶として選択したIII族窒化物半導体層の周期が、 $1000\mu\text{m}$ 以上である請求項1から26のいずれかに記載のIII族窒化物基板の製造方法

【請求項31】

請求項1から26のいずれかに記載の製造方法によって製造されたIII族窒化物基板。

【請求項32】

転位密集領域の周期が、 $30\mu\text{m}$ 以上である請求項31に記載のIII族窒化物基板。

【請求項33】

転位密集領域の周期が、 $50\mu\text{m}$ 以上である請求項31に記載のIII族窒化物基板。

【請求項34】

転位密集領域の周期が、 $100\mu\text{m}$ 以上である請求項31に記載のIII族窒化物基板。

【請求項35】

転位密集領域の周期が、 $1000\mu\text{m}$ 以上である請求項31に記載のIII族窒化物基板。

【請求項36】

一部に酸化領域を有するIII族窒化物半導体層と、前記半導体層上に液相成長により形成されたIII族窒化物結晶とを含み、前記酸化領域が、請求項17に記載の(B)工程により形成された一部酸化領域である請求項31から35のいずれかに記載のIII族窒化物基板。

【請求項37】

一部に $\text{AlGaIn}$ または $\text{AlIn}$ の少なくとも一方の領域を含むIII族窒化物半導体層と、前記半導体層上に液相成長により形成されたIII族窒化物結晶とを含む請求項31から35

のいずれかに記載のIII族窒化物基板。

【請求項38】

一部にダイヤモンドライクカーボンを含むIII族窒化物半導体層と、前記半導体層上に液相成長により形成されたIII族窒化物結晶とを含む請求項31から35のいずれかに記載のIII族窒化物基板。

【請求項39】

基板と、前記基板上に形成された半導体素子とを備える半導体装置であって、前記基板が、請求項31から35のいずれかに記載のIII族窒化物基板である半導体装置。

【請求項40】

前記半導体素子が、レーザダイオードまたは発光ダイオードである請求項39に記載の半導体装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、III族窒化物基板（III族窒化物半導体結晶を備える基板）の製造方法および半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化ガリウム（GaN）などのIII族窒化物化合物半導体（以下、III族窒化物半導体またはGaN系半導体という場合がある）は、青色光や紫外光を発する半導体素子の材料として注目されている。青色光を発するレーザダイオード（LD）は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また青色光を発する発光ダイオード（LED）はディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LDはバイオテクノロジーなどへの応用が期待され、紫外線LEDは蛍光灯の紫外線源として期待されている。

【0003】

LD用やLED用のIII族窒化物半導体（例えばGaN）の基板は、通常、気相エピタキシャル成長によって形成されており、例えば、サファイア基板上にIII族窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させることによって形成されている。しかしながら、サファイア基板とGaN結晶とは、格子定数に13.8%の差があり、線膨張係数にも25.8%の差がある。このため、気相エピタキシャル成長によって得られるGaN薄膜では結晶性が十分ではない。この方法で得られる結晶の転位密度は、通常、 $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であり、転位密度の減少が重要な課題となっている。この課題を解決するために、転位密度を低減する取り組みが行われており、例えばELOG（Epitaxial lateral overgrowth）法が開発されている。この方法によれば、転位密度を $10^5 \text{ cm}^{-2} \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度まで下げることができるが、作製工程が複雑である。

【0004】

一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。しかしながら、GaNやAlNなどのIII族窒化物単結晶の融点における窒素の平衡蒸気圧は $10,000 \text{ atm}$ （ $10,000 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）以上であるため、従来、GaNを液相で成長させるためには $1200^\circ\text{C}$ で $8000 \text{ atm}$ （ $8000 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）の条件が必要とされてきた。これに対し、近年、Naフラックスを用いることで、 $750^\circ\text{C}$ 、 $50 \text{ atm}$ （ $50 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）という比較的低温低圧でGaNを合成できることが明らかにされた。

【0005】

最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下においてGaとNaとの混合物を $800^\circ\text{C}$ 、 $50 \text{ atm}$ （ $50 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）で溶融させ、この融液を用いて96時間の育成時間で、最大結晶サイズが1.2mm程度の単結晶が得られている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

また、サファイア基板上に有機金属気相成長法（MOCVD：Metalorganic Chemical Vapor Deposition）によってGaN結晶層を成膜したのち、液相成長法（LPE：Liquid

Phase Epitaxy) によって単結晶を成長させる方法も報告されている。

【特許文献1】特開2002-293696号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

III族窒化物基板の製造には、通常、サファイア基板などが用いられている。しかしながら、これらの基板とIII族窒化物結晶とは、格子定数や熱膨張係数が異なるため、これらの基板を用いてIII族窒化物結晶を成長させると、基板に歪みや反りが生じる場合があった。

【0008】

表面の平坦性が低い半導体基板を用いてデバイスを製造する場合、製造が難しくなる場合がある。例えば、デバイス製造工程で用いられるステッパーなどでは、マスクの位置あわせが困難となる場合がある。

【0009】

このような状況に鑑み、本発明は、転位密度が小さく且つ表面の平坦性が高いIII族窒化物基板を製造することが可能な製造方法およびそれを用いて製造される半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するために、本発明は、窒素を含む雰囲気下において、III族元素と前記窒素とをアルカリ金属融液中で反応させてIII族窒化物結晶を生成させ成長させるIII族窒化物基板の製造方法であって、予め準備されたIII族窒化物半導体層の複数の部分を、III族窒化物結晶の生成および成長の少なくとも1つのための種結晶として選択し、前記融液に前記種結晶の表面を接触させる製造方法である。

【発明の効果】

【0011】

本発明の製造方法では、III族窒化物を種結晶とし、その部分からIII族窒化物結晶を選択的に成長させるため、低転位領域が大きいIII族窒化物基板を容易に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の製造方法について、第1～第4の製造方法を例にあげて、それらを用いて具体的に説明する。なお、本発明はこれらに限定されない。

【0013】

本発明の第1の製造方法は、(i)組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ である。）で表される半導体層を準備する工程と、(ii)前記半導体層の上部に、パターニングされたマスク膜を形成する工程と、(iii)窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記マスク膜から露出する前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含むことが好ましい。なお、この明細書において、III族窒化物結晶とは、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x+y \leq 1$ ）で表される結晶を意味する。

【0014】

また、本発明の第2の製造方法は、(I)原基板上に、パターニングされたマスク膜を形成する工程と、(II)前記マスク膜から露出する前記原基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ である。）で表される半導体層を形成する工程と、(III)窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記半導体層を種結晶と

して、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含むことが好ましい。

【0015】

また、本発明の第3の製造方法は、(A)組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ である。）で表される半導体層を準備する工程と、(B)前記半導体層の表面の一部を酸化して酸化領域を形成する工程と、(C)窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記酸化領域以外の前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にII族窒化物結晶を成長させる工程とを含むことが好ましい。

【0016】

さらに、本発明の第4の製造方法は、(a)原基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ である。）で表される半導体層を形成する工程と、(b)前記半導体層上にパターンニングされたマスク膜を形成し、前記マスク膜から露出する領域の半導体層を、前記原基板まで除去することにより、前記マスク膜で覆われている凸状のシード半導体層を形成する工程と、(c)窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記シード半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含むことが好ましい。

【0017】

上記第1の製造方法において、前記マスク膜として、例えば、ダイヤモンドライクカーボン、アルミナ( $Al_2O_3$ )、組成式 $Al_uGa_{1-u}N$ （ただし、 $0 < u \leq 1$ である。）で表される材料等を使用することができる。

【0018】

上記第1の製造方法において、前記マスク膜として組成式 $Al_uGa_{1-u}N$ （ただし、 $0 < u \leq 1$ である。）で表される材料を使用した場合、前記マスク膜中のAlの組成比が、前記半導体層のAlの組成比よりも大きいことが好ましい。また、前記マスク膜の表面若しくは全体が酸化されていることが好ましい。前記マスク膜が酸化されているとは、マスク膜に、例えば、 $GaO_x$ 、 $AlO_x$ 、 $AlGaO_x$ が形成されている状態を意味する。また、前記マスク膜の表面が酸化されているとは、例えば、マスク膜の厚みの半分以下が酸化されている状態を意味する。なお、前記マスク膜の酸化領域には、一部未酸化部分を含んでいてもよく、例えば、 $Al_uGa_{1-u}N$ （ただし、 $0 < u \leq 1$ である。）で表される部分が含まれていてもよい。

【0019】

マスク膜の表面を酸化する方法としては、特に制限されないが、例えば、酸素を含む雰囲気中で熱処理を行う熱酸化法や、酸素イオンを注入する方法や、酸素プラズマで処理する方法等がある。マスク膜の表面が酸化された領域の厚みは、例えば、 $0.01\mu m \sim 1.0\mu m$ の範囲であり、好ましくは $0.05\mu m \sim 0.5\mu m$ である。前記酸化された領域の厚みは、例えば、断面走査型電子顕微鏡(SEM)、断面透過型電子顕微鏡(TEM)によって測定することができる。

【0020】

上記第1の製造方法において、前記(i)の工程が、原基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ である。）で表される半導体層を形成する工程であることが好ましい。

【0021】

上記第1の製造方法において、前記半導体層がGaNを用いて形成され、前記マスク膜が組成式 $Al_uGa_{1-u}N$ （ただし、 $0.05 \leq u \leq 1$ である。）で表されるものであることが好ましい。

【0022】

上記第1から第4の製造方法において、前記マスク膜には複数の貫通孔が形成されてい

ることが好ましく、前記貫通孔とは、例えば、マスク膜に貫通孔を形成した場合、前記貫通孔の部分で前記半導体層がマスク膜から露出することを意味する。前記貫通孔の上面からみた形状は、例えば、ドット状、ストライプ状等があげられる。

【0023】

上記第1から第4の製造方法において、前記マスク膜がストライプ状にバターニングされていることが好ましく、その結果、前記半導体層がストライプ状に露出しているてもよい。

【0024】

前記貫通孔の大きさとしては、例えば、その上面からみた形状がドット状の円形である場合、直径が、例えば、 $1\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ である。一方、その上面からみた形状がストライプ状である場合、その長さは特に制限されず、幅は、例えば、 $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。

【0025】

本発明の製造方法において、前記原基板を前記融液中で揺動させながら前記III族窒化物結晶を成長させることが好ましい。

【0026】

上記第1の製造方法において、前記マスク膜がA1を用いて形成され、前記マスク膜の表面若しくは全体が酸化されていることが好ましい。マスク膜の酸化方法は、前述のとおりである。

【0027】

上記第2の製造方法において、前記マスク膜が、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウムおよび窒化酸化アルミニウムからなる群から選択される少なくとも1つを含むものであることが好ましい。

【0028】

上記第2の製造方法において、前記マスク膜が、高融点金属または高融点金属化合物の少なくとも一方を含むものであることが好ましい。

【0029】

上記第2の製造方法において、前記マスク膜が、チタン、タングステン、モリブデン、ニオブ、タングステンシリサイド、モリブデンシリサイドおよびニオブシリサイドからなる群から選択される少なくとも1つを含むものであることが好ましい。

【0030】

上記第3の製造方法において、前記(A)の工程が、原基板上に、組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。)で表される半導体層を形成する工程であることが好ましい。

【0031】

上記第3の製造方法において、前記(B)の工程が、(B-1)前記半導体層の表面にバターニングされたマスク膜を形成する工程と、(B-2)前記マスク膜から露出する前記半導体層の表面を酸化することによって前記酸化領域を形成する工程を含むことが好ましい。なお、前記酸化領域は、前記酸化方法と同様にして形成でき、その厚みは、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ であって、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ である。

【0032】

さらに、上記第3の製造方法における(B-2)の工程において、酸化領域を形成する方法としては特に制限されないが、例えば、酸素イオンを注入する方法、酸素を含む雰囲気中で熱処理を行う熱酸化法、酸素プラズマで処理する方法等があげられる。

【0033】

上記第1、第2、第3および第4の製造方法において、さらに、マスク膜を除去する工程を含むことが好ましい。

【0034】

上記第1、第2、第3および第4の製造方法において、前記原基板が、表面が(000



1) 面であるサファイア基板であることが好ましい。

【0035】

上記第1、第2、第3および第4の製造方法において、前記III族元素がガリウムであり、前記III族窒化物結晶が窒化ガリウムの結晶であることが好ましい。

【0036】

上記第1、第2、第3および第4の製造方法において、前記雰囲気が加圧雰囲気であることが好ましい。

【0037】

上記第1、第2、第3および第4の製造方法において、前記融液がアルカリ土類金属をさらに含んでもよい。前記アルカリ土類金属としては、例えば、Ca、Mg、Sr、Baがあげられる。

【0038】

上記第1、第2、第3および第4の製造方法において、前記種結晶として選択したIII族窒化物半導体層の周期は、 $30\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは、 $50\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは $1000\mu\text{m}$ 以上である。前記種結晶として選択したIII族窒化物半導体層の周期とは、隣接する前記種結晶として選択したIII族窒化物半導体層面の中心(中線)間の距離の平均値である。その測定方法としては、例えば、断面走査型電子顕微鏡(SEM)、断面透過型電子顕微鏡(TEM)等があげられる。

【0039】

つぎに、本発明のIII族窒化物基板は、本発明の製造方法により製造されたIII族窒化物基板である。

【0040】

本発明の基板において、転位密集領域の周期は、 $30\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは、 $50\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは $1000\mu\text{m}$ 以上である。前記転位密集領域とは、刃状転位やらせん転位の数、 $10^7\sim 10^8/\text{cm}^2$ 以上ある領域である。前記転位密集領域の周期とは、最も転位密度が大きい部分間の距離の平均値である。その測定方法としては、例えば、電子線照射によるカソードルミネッセンス(CL)を観察することで暗点の数より求める方法や、ピロリン酸などの酸( $200^\circ\text{C}$ )でエッチングした後、AFMなどで凹凸を観測する方法等があげられる。なお、前記転位密度が大きい部分とは、例えば、CL像で暗転が最も密集する部分のことを意味する。

【0041】

本発明のIII族窒化物基板は、一部に酸化領域を有するIII族窒化物半導体層と、前記半導体層上に液相成長により形成されたIII族窒化物結晶とを含むIII族窒化物基板であって、前記酸化領域が、第3の製造方法における(B)工程により形成された一部酸化領域であることが好ましい。

【0042】

また、本発明のIII族窒化物基板は、一部にAlGa<sub>x</sub>NまたはAl<sub>1-x</sub>Nの少なくとも一方の領域を含むIII族窒化物半導体層と、前記半導体層上に液相成長により形成されたIII族窒化物結晶とを含むIII族窒化物基板であることが好ましい。

【0043】

また、本発明のIII族窒化物基板は、一部にダイヤモンドカーボンを含むIII族窒化物半導体層と、前記半導体層上に液相成長により形成されたIII族窒化物結晶とを含むIII族窒化物基板であることが好ましい。

【0044】

本発明において、Ga<sub>2</sub>N基板を製造する場合、マスク膜と種結晶となる半導体層との組み合わせは、マスク膜としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用し、半導体層はGa<sub>2</sub>NまたはAlGa<sub>x</sub>Nの少なくとも1つから形成されていることが好ましい。このようにすれば、マスク膜(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)から露出している前記半導体層表面から選択的にGa<sub>2</sub>N結晶が成長するからである。

。

【0045】

また、本発明の半導体装置は、基板と、前記基板上に形成された半導体素子とを備える半導体装置であって、前記基板は、上記本発明の製造方法によって製造されたIII族窒化物基板である。

【0046】

上記半導体装置は、前記半導体素子が、例えば、レーザダイオードまたは発光ダイオードであってもよい。

【0047】

以下、本発明の実施の形態について例をあげて説明する。なお、以下の説明では、同様の部分に同一の符号を付して重複する説明を省略する場合がある。

【0048】

(実施形態1)

まず、III族窒化物基板を製造するための本発明の第1の製造方法の一例について、図1を用いて説明する。

【0049】

図1は、本発明の第1の製造方法の工程の一例を示す工程断面図である。まず、組成式  $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$  (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ ) で表される半導体層を準備する(工程(i))。この工程において、図1(a)に示すように、原基板11上に、組成式  $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$  (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ ) で表される半導体層12を形成してもよい。半導体層12は、例えば、有機金属気相成長(Metalorganic Chemical Vapor Deposition: MOCVD)法や、分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy: MBE)、ハイドライド気相成長法(Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE)で形成できる。原基板11には、例えば、サファイア基板やGaAs基板、Si基板、SiC基板、AlN基板などを用いることができる。前記サファイア基板としては、例えば、表面が(0001)面であるサファイア基板を用いることが好ましい。

【0050】

なお、例えば、HVPE法などを用いて、サファイア等の原基板上に数100 $\mu m$ 以上の厚みのGa<sub>2</sub>N結晶を成長させた後、前記原基板を分離することで、Ga<sub>2</sub>N結晶のみの種結晶を得ることができる。以下に、HVPE法を用いたGa<sub>2</sub>N結晶の育成方法の一例について説明する。まず、サファイア基板上に、MOCVD法によりGa<sub>2</sub>N層を形成する。つぎに、前記Ga<sub>2</sub>N層上に金属Tiを成膜して、そのTi膜をNH<sub>3</sub>により熱処理することでボイドのあるTiN膜を形成する。そして、前記TiN膜上に、HVPE法を用いて例えば、厚み600 $\mu m$ のGa<sub>2</sub>N結晶を成長させる。HVPE法では、GaボートにGa融液を入れ、そして、前記Gaボートに水素ガスと塩化水素ガスとを吹き付けることでGaClを生成させる。そして、サファイア基板が置かれたサセプタ近くに、水素ガスとNH<sub>3</sub>ガスとを吹き付けることで、前記サファイア基板上にGa<sub>2</sub>N結晶を成長させる。その後、Ga<sub>2</sub>N結晶を前記サファイア基板から剥離させ、Ga<sub>2</sub>N基板(結晶)を得ることができる。このGa<sub>2</sub>N基板を、例えば、前記半導体層(種結晶)として使用することができる。なお、液相成長で形成させたGa<sub>2</sub>N結晶等も半導体層(種結晶)として使用することができる。

【0051】

次に、図1(b)に示すように、前記半導体層12の上部に、パターニングされたマスク膜13を形成する(工程(ii))。前記マスク膜13は、Ga<sub>2</sub>Nの融液に融けにくい材料で形成され、例えば、ダイヤモンドライクカーボンや組成式  $Al_uGa_{1-u}N$  (ただし、 $0 < u \leq 1$ である。)で表される材料、例えば、AlN、AlGa<sub>2</sub>N、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが使用できる。前記半導体層12がGa<sub>2</sub>Nを用いて形成される場合、前記マスク膜13は、組成式  $Al_uGa_{1-u}N$  (ただし、 $0.05 \leq u \leq 1$ である。)で表される材料であることが好ましい。組成式  $Al_uGa_{1-u}N$  (ただし、 $0 < u \leq 1$ である。)で表されるマスク膜

を用いる場合、そのA1含有率（組成比）が、前記半導体層12のA1含有率（組成比）よりも大きいことが好ましい。前記マスク膜の形成方法は、例えば、スパッタリング法、CVD法、蒸着法等があげられる。

【0052】

前記マスク膜の厚みは、例えば、 $0.05\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であって、好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ である。また、マスク膜の表面が酸化されていることが好ましい。

【0053】

また、前記マスク膜13には複数の貫通孔が形成されてもよい。前記貫通孔を形成した場合、前記貫通孔の部分で前記半導体層12がマスク膜から露出し、その露出した部分を種結晶として選択的にIII族窒化物結晶を成長させることができるからである。前記貫通孔の形状は、マスク膜を上面から見た場合、例えば、ドット状、ストライプ状等があげられる。この場合のマスク膜13の上面図の一例を図2（a）および（b）に示す。図2（a）に示すように前記貫通孔をドット状にパターンニングした場合、半導体層12は、マスク膜13の貫通孔13hにおいてドット状に露出し、また、図2（b）に示すように前記貫通孔をストライプ状にパターンニングした場合、半導体層12は、マスク膜13の貫通孔13gにおいてストライプ状に露出する。前記貫通孔は、例えば、マスク膜13がダイヤモンドライクカーボンを含む場合、フォトリソグラフィーによりレジストパターンを形成し、酸素ガスを用いてドライエッチングによって形成することができる。また、マスク膜13がAlNやAlGaInを含む場合、例えば、フォトリソグラフィーによるレジストパターンの形成とエッチングによって形成することができる。また、前記半導体層上にA1層を形成し、この上にさらに第2のマスク膜を形成する。つぎに、前記第2のマスク膜をパターンニングして貫通孔を形成し、第2のマスク膜から露出したA1層に対し、前記貫通孔を通して酸化処理（例えば、酸素雰囲気での加熱処理）することにより、その露出部分を酸化して $\text{Al}_2\text{O}_3$ を形成して、その $\text{Al}_2\text{O}_3$ の部分を実質的にマスク膜として使用することもできる。なお、前記A1層上のマスク膜は、A1層と共に、公知の方法により除去することができる。

【0054】

次に、図1（c）に示すように、マスク膜13から露出する半導体層12を種結晶として、半導体層12上にIII族窒化物結晶14を成長させる（工程（iii））。前記III族窒化物結晶は、窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に半導体層12の表面を接触させ、上記少なくとも1つのIII族元素と前記融液に溶解した窒素とを反応させることによって成長させることができる。前記融液は、例えば、材料を坩堝に投入して加熱することによって調製することができる。そして、種結晶と前記融液とを接触させた後、前記融液中のIII族窒化物が過飽和となって前記半導体層上にIII族窒化物半導体の結晶が成長するように、融液の温度および雰囲気の圧力を調節する。

【0055】

融液に溶解されるIII族元素は、結晶成長させるIII族窒化物に応じて選択され、ガリウム、アルミニウム、インジウムまたはこれらのいくつかが用いられる。窒化ガリウムの結晶を形成する場合には、ガリウムのみが用いられる。アルカリ金属には、ナトリウム（Na）、リチウム（Li）およびカリウム（K）から選ばれる少なくとも1つ、すなわち、それらの1つまたはそれらの混合物が用いられ、これらは通常、フラックスとして機能する（以下の実施形態でも同様である）。これらの中でも、NaとLiとの混合物を用いることがより好ましい。NaとLiとの混合フラックスを用いた液相成長では、（0001）方向よりも、それに対して垂直な方向、すなわち、原基板（種結晶）に対して横方向への成長速度が速く、そのように成長した部分は、低転位であることから、本発明のような選択的な成長には望ましい。

【0056】

上記工程（iii）によって、半導体層12およびマスク膜13上にIII族窒化物結晶14が成長する。この結晶成長によって、組成式が組成式 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ （ただ

し  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表されるIII族窒化物結晶（例えば、GaN単結晶）を形成することができる。

【0057】

上記工程（iii）において、窒素を含む雰囲気としては、例えば、窒素ガス（ $N_2$ ）雰囲気や、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気を使用することができる。この雰囲気は、加圧雰囲気であることが好ましく、 $1 \text{ atm}$ （ $1 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）よりも大きく  $100 \text{ atm}$ （ $100 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）よりも小さい加圧雰囲気であることが好ましい。材料の熔融および結晶成長の条件は、フラックスの成分や雰囲気ガス成分およびその圧力によって変化するが、例えば、融液の温度が  $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  程度で、圧力が  $1 \text{ atm}$ （ $1 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ） $\sim 100 \text{ atm}$ （ $100 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）程度で行われる。

【0058】

なお、上記融液は、アルカリ土類金属をさらに含んでもよい。アルカリ土類金属としては、例えばCa、Mg、Sr、Baなどを用いることができる。

【0059】

実施形態1の方法によれば、従来の気相成長法に比べて、種結晶から選択的に結晶成長させているため、転位密度が低いIII族窒化物結晶が得られる。また、実施形態1の方法によれば、表面の平坦性が高いIII族窒化物結晶が得られる。なお、III族窒化物結晶を成長させたのちに、III族窒化物結晶以外の部分（サファイア基板）を研磨などによって除去することによって、III族窒化物結晶のみで形成された基板が得られる。

【0060】

（実施形態2）

つぎに、III族窒化物基板を製造するための本発明の第2の製造方法の一例について、図3を用いて説明する。

【0061】

図3は、本発明の第2の製造方法の工程の一例を示す工程断面図である。図3（a）に示すように、原基板11上に、パターニングされたマスク膜32を形成する（工程（I））。前記マスク膜32は、例えば、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウムで形成できる。また、マスク膜は、融点が高い（融点が  $1000^\circ\text{C}$  以上）高融点金属または高融点金属化合物で形成してもよく、例えば、チタン、タングステン、モリブデン、ニオブ、タングステンシリサイド、モリブデンシリサイドまたはニオブシリサイドを使用することができる。前記マスク膜32の厚みは、例えば、 $0.005 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$  であって、好ましくは  $0.05 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$  である。なお、マスク膜の形成方法およびマスク膜のパターニング方法、形状は、前記実施形態1と同様である。

【0062】

次に、図3（b）に示すように、マスク膜32から露出する原基板11上に、組成式  $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$  である。）で表される結晶からなる半導体層33を形成する（工程（II））。前記半導体層33は、例えば、有機金属気相成長（MOCVD）法やハイドライド気相成長（HVPE法）で形成できる。前記半導体層33の形状は、成長温度を変えることにより変化させることができる。図4（a）～（c）に、様々な形状に成長させた半導体層33の断面図の一例を示す。例えば、MOCVD法を用いた結晶成長において、 $1010^\circ\text{C}$  の温度で結晶成長させると、半導体層33aは円錐状に成長する（図4（a））。また、 $1040^\circ\text{C}$  の温度で結晶成長させると、半導体層33bは台形状に成長する（図4（b））。また、 $1070^\circ\text{C}$  の温度で結晶成長させると、半導体層33cは円柱状または直方体状に成長する（図4（c））。

【0063】

次に、窒素を含む雰囲気下（好ましくは  $100 \text{ atm}$ （ $100 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）以下の加圧雰囲気）において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれ

る少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に半導体層33の表面を接触させることによって、半導体層33を種結晶として、半導体層33上にIII族窒化物結晶を成長させる(工程(III))。工程(III)は、実施形態1で説明した工程(iii)と同様の方法で行うことができるため説明は省略する。この工程によって、図3(c)に示すように、半導体層33上にIII族窒化物結晶34が成長する。なお、III族窒化物結晶34を形成する前に、マスク膜32を除去してもよい。

【0064】

なお、前記融液は、アルカリ土類金属をさらに含んでもよい。アルカリ土類金属としては、例えば、Ca、Mg、Sr、Baなどを用いることができる。この方法によれば、II族元素と前記融液に溶解した窒素とが反応して組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x+y \leq 1$ )で表されるIII族窒化物結晶が得られ、例えば、GaN結晶や、組成式 $Al_xGa_{1-x}N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ )で表される結晶が得られる。

【0065】

このようにして、III族窒化物結晶を備える基板を得ることができる。従来の液相成長法では、GaN結晶が成長する初期段階に、GaN種結晶基板が融液中で融解し、その際に種結晶表面の凹凸が発生し、その表面から結晶成長が始まることで、得られたGaN結晶基板の表面の平坦性が劣化する場合や、結晶の一部からランダムに転位が発生する場合があった。これに対して、実施形態2の方法(本発明の第2の製造方法)では、種結晶から選択的に結晶成長させているため、得られる基板の平坦性が向上し、かつ転位密度の低減が図れるという特徴がある。このように、実施形態2の方法によれば、平坦性が高く低転位なIII族窒化物結晶を、低コストで製造できる。

【0066】

本実施形態の製造方法において、前記マスク膜から露出した原基板の周期が、例えば、 $30\mu m$ 以上であって、好ましくは $50\mu m$ 以上であり、より好ましくは $100\mu m$ 以上であり、さらに好ましくは $1000\mu m$ 以上である。

【0067】

(実施形態3)

つぎに、III族窒化物基板を製造するための本発明の第3の製造方法について説明する。

【0068】

実施形態3の製造方法では、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ である。)で表される半導体層を準備する(工程(A))。この工程は、実施形態1で説明した工程(i)と同様である。なお、前記半導体層は、前述のように、例えば、原基板上に形成してもよい。

【0069】

次に、形成した半導体層の表面の一部を酸化して酸化領域を形成する(工程(B))。酸化領域を形成することで、酸化部分からの結晶成長を抑制することができる。工程(B)は、例えば、以下の(B-1)～(B-3)の工程で行うことができる。

【0070】

まず、半導体層の表面にパターニングされたマスク膜を形成する(工程(B-1))。パターニングされたマスク膜は、半導体プロセスにおいて一般的な、公知の材料および方法で形成できる。

【0071】

次に、マスク膜から露出する半導体層の表面を酸化することによって、半導体層の表面の一部に酸化領域を形成する(工程(B-2))。半導体層の酸化の方法は特に限定はないが、例えば、酸素を含む雰囲気中で熱処理を行う熱酸化法や、酸素イオンを注入する方法や、酸素プラズマで処理する方法などを適用できる。酸化領域の厚みは、 $0.01\mu m$ 以上であることが好ましい。

【0072】

次に、マスク膜を除去する。マスク膜を除去する方法は、マスク膜の種類に応じて選択され、一般的な方法を適用できる。

【0073】

工程(B)の次に、窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記酸化領域以外の前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる(工程(C))。工程(C)の結晶成長工程は、実施形態1で説明した工程(iii)と同様であるため、重複する説明は省略する。

【0074】

このようにして、組成式が組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ )で表されるIII族窒化物結晶(例えばGaN単結晶)を形成することができる。実施形態3の製造方法(本発明の第3の製造方法)によれば、実施形態1および2の製造方法と同様の効果が得られる。

【0075】

(実施形態4)

以下の方法においても、選択的にIII族窒化物結晶を成長することができる。

【0076】

まず、原基板上に組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である。)で表される半導体層を形成する(工程(a))。前記半導体層は、例えば、MOCVD法やMBE法で形成できる。

【0077】

つぎに、前記半導体層上にパターニングされたマスク膜を形成し、前記マスク膜から露出する領域の半導体層を、前記原基板まで除去することにより、前記マスク膜で覆われている凸状のシード半導体層を形成し、前記マスク膜を除去する(工程(b))。凸部は、フォトリソグラフィとエッチングとを組み合わせた公知の方法で形成できる。凸部の上面は、通常、C面となる。凸部の形状は、以下の工程で原基板の分離を行いやすい形状が選択され、例えば、ストライプ状やドット状に形成することができる。

【0078】

さらに、前記の半導体層の凸部上面に、窒素を含む雰囲気下(好ましくは $100 \text{ atm}$ ( $100 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )以下の加圧雰囲気)において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と前記融液に溶解した窒素とを反応させてIII族窒化物結晶を成長させる(工程(c))。

【0079】

これにより、前記原基板と前記III族窒化物結晶との間に空隙が形成される。本実施形態では、III族窒化物結晶を、窒素を溶解させたIII族元素とアルカリ金属と前記窒素とを含む融液中で、液相成長させるため、従来のMOCVD法やHVPE法などの気相成長と比較して、横方向の成長速度を早くすることができる。そのため、凸部の面積は、例えば、全体の面積の10%以下であっても、凸部から成長した結晶が相互に合体することができる。例えば、ストライプ状の凸部を形成する場合、凸部の幅は、例えば、 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ であり、隣接する凸部間の幅は、例えば、 $20 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ である。また、凸部の周期は、例えば、 $30 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは $1000 \mu\text{m}$ 以上である。

【0080】

特に高出力レーザに必要とされる活性層のストライプ幅の広い半導体レーザでは、広い領域で低転位を必要とする。また、半導体素子を基板上に作成する際、低転位領域とマスク合わせをする必要があり、広い低転位領域があるほうがプロセス上好ましい。よって、広い低転位領域を有する基板は、その実用的効果が大きい。

## 【0081】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例では、GaN結晶を成長させる場合について説明するが、 $Al_xGa_{1-x}N$ やAlNといった組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x+y \leq 1$ ）で表されるIII族窒化物結晶も同様の手法によって形成できる。

## 【実施例】

## 【0082】

本実施例では、サファイア基板上に、MOCVD法によってGaN半導体層を形成し、液相エピタキシャル成長法によってGaN単結晶層を形成する方法の一例について図面を用いて説明する。

## 【0083】

種結晶基板の作製方法の一例を示す工程断面図を図6(a)～(d)に示す。まず、種結晶基板を形成した。具体的には、図6(a)に示すように、サファイア基板61上に、MOCVD法でGaNからなるIII族窒化物半導体層（GaN半導体層）62を成長させた。具体的には、基板温度が約1020℃～1100℃になるようにサファイア基板61を加熱し、トリメチルガリウム（TMG）とNH<sub>3</sub>とを原基板上に供給することによって、GaN層を成長させた。この時、GaN半導体層62の表面は、Ga面であることが望ましい。なお、III族窒化物半導体を形成することができる他の方法を用いてもよく、例えば、HVPE（ハイドライド気相成長）法やMBE法といった方法を用いてもよい。また、HVPE法などによりサファイア基板上に形成した厚膜のGaN結晶を、前記サファイア基板上から分離して、前記半導体層として使用してもよい。この場合も、GaN半導体層表面がIII族面であることが望ましい。

## 【0084】

前記GaN半導体層62は、III族元素として、ガリウムの他に、アルミニウムまたはインジウムを含んでいてもよく、GaN半導体層62は、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ である）で表されるIII族窒化物で形成することができる。

## 【0085】

次に、GaN半導体層62上にマスク膜を形成した。具体的には、図6(b)に示すように、GaN半導体層62上にマスク膜63を形成した。マスク膜は、GaN融液に融解しにくい材質がよく、例えば、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）やAlGa<sub>0.93</sub>N、AlNなどが使用できる。マスク膜にAlGa<sub>0.93</sub>Nを用いる場合には、マスク膜のAlの含有率が高いと結晶成長の濡れ性が低く、且つGaN融液に対して溶融しにくくなるため、III族窒化物半導体層よりもAlの含有率が高いことが重要である。具体的には、マスク膜に占めるAlの組成比は、3原子%以上（ $Al_{0.03}Ga_{0.97}N$ ）が望ましく、5原子%以上（ $Al_{0.05}Ga_{0.95}N$ ）がさらに望ましい。また、III族窒化物半導体層としてAlGa<sub>0.93</sub>Nを用いる場合には、その表面が酸化されていることが望ましい（以下の実施例でも同様である）。なお、本実施例では $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$ からなるマスク膜63をMOCVD法で形成した。具体的には、有機金属（トリメチルガリウムとトリメチルアルミニウムなど）とNH<sub>3</sub>とを、26,600Pa（200Torr）で基板（基板温度：1050℃）に供給することによって、AlGa<sub>0.93</sub>Nからなるマスク膜63を成長させた。

## 【0086】

ここで、組成によってGa融液に対する溶解性が異なることを調べるために、種結晶基板を、NaとCaとをフラックスとして混入したGaNの融液（800℃、10atm（ $1.0 \times 10^5 Pa$ ））中に浸漬した。種結晶基板には、サファイア基板上に、GaN層（厚み：4μm）と $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$ 層（厚み：1.4μm）とを積層した基板を用いた。浸漬後の断面の写真を図5に示し、図中のAがサファイア基板を、Bが（GaN+AlGa<sub>0.93</sub>N）層を、Cがマスク膜を示す。GaN層の部分の側面は融解しているが、AlGa<sub>0.93</sub>N層はほとんど融解せず、浸漬後の（GaN+AlGa<sub>0.93</sub>N）層（図中B）の膜厚は5μmであった。また、 $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$ 層上への結晶成長も見られなかった。

なお、フラックス成分によりGa<sub>2</sub>N融液に対する耐性に違いがある。

【0087】

つぎに、マスク膜としてのAl<sub>2</sub>Nの有用性を評価するために、Gaを含む融液に対するAl<sub>2</sub>N膜とGa<sub>2</sub>N膜との溶解特性の比較検討を行った。まず、Al<sub>2</sub>N層（厚み：3μm）を積層したサファイア基板と、Ga<sub>2</sub>N層（厚み：3μm）を積層したサファイア基板とをそれぞれ準備した。ついで、Ga 5グラムとNa 4.4グラムと前記それぞれの積層基板とをアルミナ坩堝に投入した後、前記坩堝をステンレス容器内に配置した。前記ステンレス容器内を窒素雰囲気（圧力10atm（10×1.013×10<sup>5</sup>Pa））として、前記ステンレス容器を電気炉で加熱し、800℃で10時間保持した。その後、前記積層基板を取り出し、評価したところ、Ga<sub>2</sub>N層を積層した基板では、積層したGa<sub>2</sub>Nがほとんど溶解していた。一方、Al<sub>2</sub>N層を積層した基板では、厚みの変化はほとんど観測されなかった。

【0088】

また、DLCは、天然ダイヤモンドと同じ炭素のsp<sub>3</sub>結合と、グラファイトと同じ炭素のsp<sub>2</sub>結合と、それに水素との結合とを含むアモルファス構造となっている。DLCは、高い硬度を有し、さまざまな融液に対する耐性も高い。DLCの膜は、真空容器中で高周波電力等を用いて発生させたプラズマのエネルギーを利用するプラズマCVD法や、スパッタ法によって成膜できる。

【0089】

マスク膜としてDLC膜を用いることができることを検証するため、フラックスが混入したGa<sub>2</sub>N融液に対するダイヤモンドの耐性について検討した。Ga 1グラムとNa 0.88グラムとダイヤモンド単結晶（0.038グラム）とをBN製の坩堝に投入し、2.5atm（2.5×1.013×10<sup>5</sup>Pa）雰囲気中で800℃、24時間放置する溶融実験を行った。実験後のダイヤモンドの表面は、実験前と同じであり、取り出したダイヤモンド結晶の質量を測定したところ、0.038グラムであり実験前と同じであった。このことから、ダイヤモンドが、フラックスを混入したGa<sub>2</sub>N融液に対して耐性があることが分かった。

【0090】

次に、フォトリソグラフィーによってレジストパターンを形成し、マスク膜63の一部をドライエッチングによって除去し、図6（c）に示すように、Ga<sub>2</sub>N半導体層62を露出させた。具体的には、図6（c）に示すように、マスク膜63からドット状にGa<sub>2</sub>N半導体層62が露出するようにフォトリソグラフィーおよびエッチングを行った。

【0091】

一方、DLCを含むマスク膜を形成する場合の一例について説明する。まず、Ga<sub>2</sub>N半導体層上に、プラズマCVD法によってDLC膜を形成した。例えば、炭化水素（C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>）系ガスを原料ガスとし、サファイア基板温度を100℃とし、常圧でプラズマ放電させることによってDLC膜を成膜した。次に、フォトリソグラフィーによってレジストパターンを形成し、DLC膜の一部をO<sub>2</sub>を用いたドライエッチングによって除去し、Ga<sub>2</sub>N半導体層を露出させた。このようにして、DLCを含むマスク膜を形成できる。

【0092】

このようにして得られた種結晶を用いて、図6（d）に示すように、Ga<sub>2</sub>N半導体層62からGa<sub>2</sub>N結晶64をLPE法によって成長させた。以下、Ga<sub>2</sub>N結晶の成長方法について説明する。

【0093】

図7（a）および（b）は、本発明の製造方法に用いられるLPE装置の構成一例を示す模式図である。図7（a）のLPE装置は、原料ガスである窒素ガス、またはアンモニアガス（NH<sub>3</sub>ガス）と窒素ガスとの混合ガスを供給するための原料ガスタンク71と、育成雰囲気の圧力を調整するための圧力調整器72と、リーク用バルブ73と、結晶育成を行うためのステンレス容器74と、電気炉75とを備える。図7（b）は、ステンレス容器74を拡大したものであって、ステンレス容器74の内部には、坩堝76がセットさ



れている。坩堝76は、ボロンナイトライド(BN)やアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )などからなる。坩堝76は、温度を600℃～1000℃に制御できる。原料ガスタンク71から供給された雰囲気圧力(100atm( $100 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )～150atm( $150 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ))は、圧力調整器72によって100atm( $100 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )以下の範囲に制御できる。

【0094】

以下、GaN結晶の成長方法について説明する。まず、GaとフラックスであるNaとを規定量秤量して、種結晶基板とともに坩堝76内にセットした。本実施例では、GaとNaとのモル比を2.7:7.3とした。次に、坩堝76を800℃に保持し、5atm( $5 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )の圧力でアンモニア(40%)が混合された窒素ガスを供給した。

【0095】

アンモニアを混合することによって、育成時の雰囲気圧力を低減できるが、必ずしもアンモニアを混入する必要はない。アンモニアを混入しない窒素ガス雰囲気でも、50atm( $50 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )の圧力下で結晶を育成することができる。この状態で温度と圧力とを一定に保持し、96時間LPE成長を行い、GaN単結晶を備えた基板を得ることができた。

【0096】

また、本発明の方法で用いられる大型のLPE装置(電気炉)の一例を図8に示す。図8のLPE装置は、ステンレス製のチャンバー81と炉蓋82とを有する電気炉80を備え、10atm( $10 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )の気圧に耐えられるようになっている。チャンバー81内には、加熱用のヒータ83が配置されている。チャンバー81は、ゾーン800a、800b、800cからなる3つのゾーンから構成されており、それぞれには熱電対84a～84cが取り付けられている。3つのゾーンは、温度範囲が±0.1℃に収まるように制御されており、炉内の温度は均一に制御される。炉心管85は、炉内の温度の均一性を向上させるとともに、ヒータ83から不純物が混入することを防止するために配置される。

【0097】

炉心管85の内部には、窒化ホウ素(BN)からなる坩堝86が配置されている。坩堝86に材料を投入し、坩堝の温度を上昇させることによって融液87が調製される。種結晶となる基板10は基板固定部88に取り付けられる。図8の装置では、複数枚の基板10を基板固定部88に固定できる。この基板10は、回転モータ89aによって回転される。融液87には、攪拌用のプロペラ801が浸漬できるようになっている。プロペラ801は、回転モータ89bによって回転される。本実施例では、雰囲気圧力が10atm( $10 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )以下であるため通常の回転モータを使用できるが、10atm( $10 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )以上の雰囲気圧力下では、電磁誘導型の回転機構が使用される。雰囲気ガス(原料ガス)は、ガス源802から供給される。雰囲気ガスの圧力は、圧力調整器803によって調整される。雰囲気ガスはガス精製部804によって不純物が除去されたのちに、炉内に送られる。

【0098】

以下、結晶成長の方法について説明する。

【0099】

(1) まず、GaとフラックスであるNaとを、所定の量だけ秤量し、坩堝86内にセットした。Gaには、純度が99.9999%(シックスナイン)のものが用いた。またNaは、精製したNaが用いた。He置換したグローブボックス内でNaを加熱して融解し、表面層に現れる酸化物などを除去することによってNaの精製を行うことができた。ゾーンリファイニング法によってNaを精製してもよい。ゾーンリファイニング法では、チューブ内でNaの融解と固化とを繰り返すことによって、不純物を析出させ、それを除去することによってNaの純度を上げることができる。

【0100】

(2) 次に、坩堝内の原材料を融解するため、電気炉内の温度を900℃まで上昇させた。この段階では、まだ種結晶基板を坩堝に投入しなかった。Ga、Naをかき混ぜるため、プロペラを融液中に入れ、数時間、融液を撹拌した。GaとNaとは比重差が大きいので、融液の撹拌を続けるとGaが融液の底部にたまることから、融液中におけるGaが不均一になり、成長速度にも大きく影響する。本実施例では、電気炉（坩堝）内の温度が900℃の状態では融液の撹拌を行ったが、Na-Ga融液の場合、電気炉（坩堝）内の温度が556℃以上であれば、Na-Ga合金が液相となり、より安定して撹拌することができた。撹拌方法としては、例えば、プロペラを使用する方法、温度分布を与え調整的に熱対流を起こす方法等があげられる。また、GaNの酸化を防止するため、雰囲気ガスとしては窒素ガスを使用することが好ましい。

【0101】

(3) 次に、坩堝の温度を800℃に設定し、融液を過飽和状態とした。種結晶基板を融液の真上まで降下し、基板の温度を融液の温度に近づけた。数分後、種結晶基板を融液の中に入れ、結晶育成を開始した。

【0102】

(4) 結晶育成中は10rpm～200rpmの範囲の回転速度で基板を回転させた。望ましくは、100rpm前後で回転させる。24時間結晶を育成したのち、基板を上昇させて融液から取り出した。基板を上昇させたのち、基板表面に残っている融液を除去するため、300rpm～1500rpmの間で基板を回転させた。望ましくは、1000rpm前後で回転させる。その後、基板をチャンバーから取り出した。なお、結晶育成中は、坩堝の温度（融液の温度）を一定に保持してもよいが、融液の過飽和度を一定にするため、融液の温度を一定の割合で降下させてもよい。

【0103】

本実施例では、Naのみのフラックスを用いたが、Li、Na、KのフラックスやCaなどのアルカリ土類金属との混合フラックスを用いても、同様の効果が得られた。例えば、NaとCaとの混合フラックスでは、Caを10%程度混入することで、より低圧での結晶育成が可能となる。

【0104】

以上のように、本発明によれば、平坦性が高く、結晶性もよく、転位密度が低いGaN単結晶基板を、量産性よく製造できる。つまり、高い信頼性を有するデバイスを提供可能とする基板を低コストで供給できる。本発明によれば、平坦性が高い基板が得られるため、半導体レーザなどのデバイスプロセスを簡素化でき、また高い歩留まりでデバイスを製造できる。

【0105】

なお、本実施例では、ガリウムを用いたGaN単結晶基板の製造について説明したが、原基板上に作製する光デバイスの使用波長に対して吸収の少ない基板を製造することが望ましい。そのため、紫外線領域の半導体レーザや発光ダイオード用基板としては、Alが多く含まれ短波長域の光吸収が少ない $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 単結晶を形成することが好ましい。本発明によれば、Gaの一部を他のIII族元素に置き換えることによって、このようなIII族窒化物半導体単結晶を形成することも可能である。

【実施例】

【0106】

本実施例では、サファイア基板上に、MOCVD法によってGaN半導体層とストライプ状のマスク膜とを形成し、液相エピタキシャル成長法によって単結晶層を形成する方法の一例について説明する。

【0107】

基板にサファイア（結晶性 $Al_2O_3$ ）基板を用いて、そのサファイア基板上にMOCVD法によって、GaNを含むIII族窒化物半導体層を形成し、さらに、そのIII族窒化物半導体層上にストライプ状にパターニングしたマスク膜を形成した。マスク膜は、実施例1と同様に、GaN融液に融解しにくい材質を使用することが好ましい。前記マスク膜とし

では、例えば、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)やAlGa<sub>0.97</sub>N、AlNなどがあげられ、その中でも、AlNを使用することが好ましい。AlGa<sub>0.97</sub>Nが用いられる場合には、III族窒化物半導体層よりもAlの含有率が高いことが重要である。Alの含有率が高いと結晶成長の濡れ性が低く、且つGa<sub>0.97</sub>N融液に対して溶融しにくくなるためマスク膜として適している。III族元素に占めるAlの組成比は、3原子%以上(Al<sub>0.03</sub>Ga<sub>0.97</sub>N)が望ましく、5原子%以上(Al<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N)がさらに望ましい。本実施例ではAl<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nを用いた。MOCVD法で、有機金属(トリメチルガリウムとトリメチルアルミニウムなど)とNH<sub>3</sub>とを原基板上に供給することによって、AlGa<sub>0.93</sub>Nマスク膜を成長させた。そして、ストライプ状にAl<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nマスク膜をパターニングし、Ga<sub>0.93</sub>N半導体層をストライプ状に露出させた。

【0108】

次に、本発明の方法で用いられる揺動型LPE装置の一例を図9に示す。この揺動型LPE装置90は、ステンレス製の育成炉91と流量調節器98とを備え、育成炉91と流量調節器98とは管99で連結されている。育成炉91は、加熱用のヒータ92および熱電対93が配置され、50atm(50×1.013×10<sup>5</sup>Pa)の気圧に耐えられるようになっている。さらに育成炉91内には、坩堝固定台94があり、回転軸902を中心に図中の矢印901の方向に回転する機構が取り付けられている。坩堝固定台94内に窒化ホウ素(BN)からなる坩堝95を固定し、坩堝95内に融液96および種結晶97を配置する。坩堝固定台が回転することにより、坩堝95内の融液が左右に移動し、これにより、種結晶上の成長方向が一定方向に制御される。本実施例では、融液の揺動方向が、種結晶97上のストライプ状のマスク膜に対して平行方向になるように、Ga<sub>0.93</sub>N種結晶基板97が固定されることが望ましい。雰囲気気圧は、流量調整器98によって調整される。原料ガスである窒素ガス、またはアンモニアガス(NH<sub>3</sub>ガス)と窒素ガスとの混合ガスを供給するための原料ガスタンクから図中の矢印900方向に供給される雰囲気ガスは、ガス精製部によって不純物が除去されたのちに、育成炉91内に送られる。

【0109】

以下、結晶成長の方法について説明する。

【0110】

実施例1と同様の方法によって、GaとNaとを含む材料を調合した。次に、坩堝95内の原材料を融解するため、育成炉91内の温度を800℃まで上昇させた。Ga<sub>0.93</sub>Nの酸化を防止するため、雰囲気ガスとしては窒素ガスが用いた。結晶育成中は、1分間に1周期で坩堝固定台94を左右に揺動させた。24時間結晶を育成したのち、基板を融液から取り出した。

【0111】

この方法では、1分間に1周期で坩堝固定台94を揺動させ、揺動毎に種結晶基板97がGa<sub>0.93</sub>N融液から外に出るようにして結晶成長させた。ただし、揺動中、常に種結晶基板97が融液中に存在するようにして結晶成長させてもよい。

【0112】

本実施例において、融液の揺動させることにより結晶成長方向を制御できた。すなわち、ストライプ状のマスク膜に対して平行方向に結晶成長するように制御することによって、ストライプ状に露出しているIII族窒化物半導体層から結晶成長が始まり、その部分だけに転位を集結させることができた。その結果、マスク膜から露出しているIII族窒化物半導体層以外の部分では、特に低転位のGa<sub>0.93</sub>N単結晶を育成することができた。

【0113】

従来の方法では、転位の制御が困難であり、得られたIII族窒化物基板の転位が、その基板の部分によって10<sup>4</sup>~10<sup>6</sup>cm<sup>-2</sup>の範囲でバラツキがあったが、本発明の製造方法のようにIII族窒化物結晶を選択的に成長させることで、III族窒化物結晶が横方向に成長した部分(マスク膜から露出する半導体層(種結晶)に接しない部分)では、転位を10<sup>4</sup>cm<sup>-2</sup>以下に安定して制御することができた。

【0114】

本実施例では、Naのみのフラックスを用いたが、Li、Na、KのフラックスやCaなどのアルカリ土類金属との混合フラックスを用いても、同様の効果が得られた。例えば、NaとCaの混合フラックスでは、Caを10%程度混入することで、より低圧での結晶育成が可能となった。

**【実施例】****【0115】**

本実施例では、サファイア基板上にマスク膜とIII族窒化物半導体層とを形成したのち、液相エピタキシャル成長法によって単結晶層を形成する方法の一例について説明する。

**【0116】**

原基板にサファイア（結晶性 $Al_2O_3$ ）基板を用い、マスク膜に、 $SiN_x$ を用いた。マスク膜には、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムまたは酸化ニオブを使用することができる。その中でも、窒化シリコンは、GaNの成長抑制作用があり、窒化シリコン上にはGaNは堆積しないため特に好ましい。

**【0117】**

まず、サファイア基板の上に、大気圧でのCVD法によって、マスク膜となる $SiN_x$ を100nm成長させた。次に、フォトリソグラフィおよびエッチングによって、マスク膜にドット状の窓（サファイア基板露出部）を開けた。窓は、ストライプ状であってもよい。

**【0118】**

次に、マスク膜から露出するサファイア基板の上に、MOCVD法によって、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ である）で表される種結晶を成膜した。本実施例では、基板温度が約1020℃～1100℃になるようにサファイア基板を加熱し、トリメチルガリウム（TMG）と $NH_3$ とを原基板上に供給することによって、GaN層を成長させた。成長するGaN層の形状は、成長温度を変えることにより変化させることができた。図4（a）～（c）に、種々の温度に成長させたGaN層の形状を示す。図4（a）～（c）に示すように、1010℃の温度で結晶成長させるとGaN層は円錐状に成長し（図4（a））、1040℃の温度で結晶成長させると、GaN層は台形状に成長し（図4（b））、1070℃の温度で結晶成長させると、GaN層は円柱状または直方体状に成長した（図4（c））。本実施例では、1070℃で成長させ、円柱状の種結晶を形成させた。

**【0119】**

得られたGaN種結晶を用いて、実施例1と同様の方法により、LPE法によってGaN単結晶を育成させた。 $SiN_x$ マスク膜は、結晶育成上、問題とならない分は残しておいてもよいが、Siがn形のドーパントとなるため、フッ酸によるウェットエッチングや、ドライエッチングによって除去されることが望ましい。

**【0120】**

サファイア基板は、フラックス成分を有するGaN融液中で融解することはないため、GaN結晶は、種結晶から選択的に成長した。原基板として、シリコン（Si）やガリウム砒素（GaAs）を用いると、原基板がGaN融液中に融解することが実験的にわかった。よって、選択的に成長させることができる原基板としては、サファイア基板が望ましい。サファイア基板のようにGaN融液に溶融しない原基板の上に選択的にIII族窒化物半導体層を形成した種結晶基板を用いることによって、選択的なGaN結晶成長が可能となり、より低転位で良好なGaN単結晶基板が得られた。

**【実施例】****【0121】**

実施例4では、上記実施例で得られる原基板を用いて半導体レーザを作製する一例について説明する。半導体レーザ100の構造を図10に示す。

**【0122】**

まず、上記実施例で得られるGaN結晶からなる原基板101上に、キャリア密度が5

$\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下になるようにSiをドーピングしたn形GaNからなるコンタクト層102を形成した。原基板101は、サファイア上にIII族窒化物結晶が形成された基板またはIII族窒化物結晶からなる基板である。GaN系の結晶(GaとNを含む結晶)では、不純物としてSiを添加するとGaの空孔が増加した。このGaの空孔は容易に拡散するため、この上にデバイスを作製すると寿命などの点で悪影響を与える。そのため、キャリア密度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下になるようにドーピング量を制御した。

【0123】

次に、コンタクト層102上に、n形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層103とn形GaNからなる光ガイド層104とを形成した。次に、 $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{N}$ からなる井戸層(厚み約3 nm)とGaNからなるバリア層(厚み6 nm)とによって構成された多重量子井戸(MQW)を活性層105として形成した。次に、p形GaNからなる光ガイド層106とp形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層107と、p形GaNからなるコンタクト層108とを形成した。これらの層は公知の方法で形成できる。半導体レーザ100はダブルヘテロ接合型の半導体レーザであり、MQW活性層におけるインジウムを含む井戸層のエネルギーギャップが、アルミニウムを含むn形およびp形クラッド層のエネルギーギャップよりも小さい。一方、光の屈折率は、活性層105の井戸層が最も大きく、以下、光ガイド層、クラッド層の順に小さくなる。

【0124】

コンタクト層108の上部には、幅が $2 \mu\text{m}$ 程度の電流注入領域を構成する絶縁膜109が形成されている。p形のクラッド層107の上部およびp形のコンタクト層108には、電流狭窄部となるリッジ部が形成されている。

【0125】

p形のコンタクト層108の上側には、コンタクト層108とオーミック接触するp側電極110が形成されている。n形のコンタクト層102の上側には、コンタクト層102とオーミック接触するn側電極111が形成されている。

【0126】

上記方法で製造された半導体レーザのデバイス評価を行った。得られた半導体レーザに対して、p側電極とn側電極との間に順方向の所定の電圧を印加すると、MQW活性層にp側電極から正孔、n側電極から電子が注入され、MQW活性層において再結合し光学利得を生じて、発振波長 $404 \text{ nm}$ でレーザ発振を起こした。

【0127】

本実施例の半導体レーザは、基板として、転位密度が $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下と低い基板を用いているため、高転位密度のGaN基板上に作製した半導体レーザと比較して、しきい値電流の低下、発光効率の向上、信頼性の向上が見られた。

【0128】

なお、GaN結晶以外のサファイア部分を研磨などにより除去し、GaN基板を作製し、その上にデバイスを作製することも可能である。

【0129】

なお、上記実施例の方法では、c面 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (ただし $0 \leq x \leq 1$ )基板を種結晶として用いることができるが、他の面方位の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (ただし $0 \leq x \leq 1$ )基板を種結晶基板として用いても、組成式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (ただし $0 \leq x \leq 1$ )で表される単結晶基板が得られる。例えば、A面GaN基板を種結晶として用いた場合、得られた単結晶基板を用いて発光ダイオードを形成すると、ピエゾ効果がないので、正孔と電子とを効率よく再結合させることができ、発光効率の向上が可能である。

【0130】

本発明の製造方法によって得られる基板を用い、この基板上にIII族窒化物結晶をエピタキシャル成長させることによって、LDやLEDなどの半導体素子を備える半導体装置が得られる。本発明の基板を用いてLDやLEDを作製する効果として、以下のことが挙げられる。基板全域で転位密度が小さいため、ワイドストライプ型LDや面発光型LDにおいて、より高い信頼性を実現できる。

**【実施例】****【0131】**

本実施例では、GaNの半導体層表面に酸化層を形成し、選択的に成長させる方法について説明する。

**【0132】**

図11(a)～(e)は、本発明の第3の製造方法の工程の一例を示す工程断面図である。まず、図11(a)に示すように、まず、例えば、有機金属気相成長(MOCVD)法により、サファイア(単結晶 $Al_2O_3$ )からなる原基板1100の一主面上に、III族元素源としてトリメチルガリウム(TMG)を用い、窒素源としてアンモニア( $NH_3$ )を用いて、厚みが約 $5\mu m$ の窒化ガリウム(GaN)からなる半導体層1101を成長させた。なお、本実施例では原基板1100上に半導体層1101を成長させたが、HVP E法などによりサファイア基板上に形成した厚膜のGaN結晶を、前記サファイア基板上から分離して、前記半導体層1101として使用してもよい。

**【0133】**

続いて、図11(b)に示すように、半導体層1101上に、ストライプ状にパターンニングしたマスク膜1102を形成した。マスク膜1102は、例えば以下のように形成した。まず、モノシラン( $SiH_4$ )を用いた化学気相成長(CVD)法によって、半導体層1101の上に、厚みが約 $100nm$ のシリコン(Si)からなるマスク形成膜を堆積させた。その後、フォトリソグラフィ法によって、マスク形成膜の上に、ストライプ状のレジストパターンを形成したのち、形成したレジストパターンをマスクとして、マスク形成膜をドライエッチングした。エッチングは、例えば、反応性ガスとして臭化水素(HBr)または塩素ガス( $Cl_2$ )を含む反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching: RIE)で行うことができる。その後、アッシング等によってレジストパターンを除去した。なお、マスク膜の平面形状をストライプ状としたが、ストライプ状に限らずドット状としてもよい。

**【0134】**

次に、酸化性雰囲気、例えば、酸素ガス( $O_2$ )または水蒸気( $H_2O$ )を含む雰囲気中で、半導体層およびマスク膜が形成された原基板に対して、 $900^\circ C$ の温度で約4時間の熱処理を行った。酸素ガス雰囲気では、約 $300nm$ 程度、水蒸気雰囲気では約 $40nm$ の酸化ガリウムを前記原基板上に形成できた。この熱処理によって、図11(c)に示すように、マスク膜1102によって覆われていない半導体層1101表面に、酸化ガリウムからなる酸化領域1103が形成された。この酸化工程において、酸化性雰囲気として酸素ガスまたは水蒸気を含む雰囲気を用いることによって、迅速で且つ均一な酸化処理を再現性良く実現することができた。

**【0135】**

次に、図11(d)に示すように、例えば、フッ硝酸またはRIE法によりマスク膜を除去した。

**【0136】**

このようにして得られた種結晶基板を用いて、図11(e)に示すように、フラックスを用いたGaN融液中でLPE法によって、前記半導体層1101の露出した表面にGaN結晶1104を成長させた。GaN結晶1104は、上記実施例と同様にLPE装置を用いて育成できた。

**【0137】**

本実施例のように、GaN半導体層表面を酸化させることにより、酸化部分からの結晶成長を抑制することができる。すなわち、図11(e)に示すように、半導体層1101から選択的に結晶成長させ、酸化領域1103上を横方向に結晶成長させることによって、転位が少ない結晶を成長させることができる。酸化領域1103の上方では横方向の結晶成長が支配的となる。従って、この酸化領域1103の上方では、種結晶である半導体層1101の表面の転位の影響を受けなくなるので、LPE法によって成長したGaN結晶の結晶欠陥密度をより低減することができる。

## 【0138】

従来の方法では、転位の制御が困難であり、得られたIII族窒化物基板の転位が、その基板の部分によって $10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ の範囲でバラツキがあったが、本発明の製造方法のようにIII族窒化物結晶を選択的に成長させることで、III族窒化物結晶が横方向に成長した部分（マスク膜から露出する半導体層（種結晶）に接しない部分）では、転位を $10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以下に安定して制御することができる。また、LPE法により得られたGaIn結晶は、横方向成長が早いので、酸化領域の周期を大きくでき、広い面積で低転位領域を形成することができる。なお、酸化領域の周期とは隣接する酸化領域の中心（中線）間の距離の平均値である。その測定方法としては、例えば、断面走査型電子顕微鏡（SEM）、断面透過型電子顕微鏡（TEM）等があげられる。

## 【0139】

なお、本実施例ではGaIn半導体層表面の酸化について説明したが、これよりもAlGaInやAlNの方が酸化しやすく、結晶を選択的に成長させるには有利である。また、本実施例では、熱酸化による酸化膜形成方法を説明したが、イオン注入により酸化膜を形成しても、同様の効果が得られる。マスク材料としては、フォトリソ材料を用いることができる。前記酸化膜は、例えば、加速電圧150kVで、単位面積あたり $5 \times 10^{14}$ （atoms/cm<sup>2</sup>）の酸素イオンを、前記マスク膜から露出した半導体層の表面から200nm程度のところを中心に注入することで、前記マスク膜から露出した半導体層に、選択的に酸化領域を形成することができる。なお、前記ピークの酸素イオン濃度としては、例えば、 $3 \times 10^{19}$ （atoms/cm<sup>3</sup>）を注入することができる。なお、前記ピークの酸素イオン濃度とは、マスク膜に注入できる酸素イオン濃度の最大値のことを意味する。

## 【実施例】

## 【0140】

図12（a）～（d）は、本発明の第3の製造方法の工程の一例を示す工程断面図である。図12（a）に示すように、サファイア（結晶性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）からなるサファイア基板1201上に、MOCVD法によってGaInからなる半導体層1202を形成した。具体的には、基板温度が約1020℃～1100℃となるように前記サファイア基板1201を加熱したのち、トリメチルガリウム（TMG）とNH<sub>3</sub>とを原基板上に供給することによって、GaInからなる半導体層1202を成膜した。なお、半導体層1202のIII族元素は、ガリウムに限られず、アルミニウムまたはインジウムを含んでもよい。すなわち、半導体層1202は、組成式Al<sub>u</sub>Ga<sub>v</sub>In<sub>1-u-v</sub>N（ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である）で表される半導体結晶であればよい。

## 【0141】

つぎに、図12（c）に示すように、半導体層1202をサファイア基板までエッチングすることによって、ストライプ状の凸部を形成した。具体的には、まず、前記半導体層1202の上面にレジスト膜（マスク膜）を塗布したのち、塗布したレジスト膜1203をフォトリソグラフィ法によってストライプ状にパターニングすることによってレジストパターンを形成した。続いて、レジストパターンをマスクとして、半導体層1202に対してドライエッチングを行うことによって、図12（c）に示すように、幅が約5μmの凸部を周期約300μmで形成した。なお、本実施例では、凸部をストライプ構造としたが、それ以外の構造であっても問題はなく、例えば、ドット状の構造を面内に配置してもよい。

## 【0142】

つぎに、図12（d）に示すように、凸部の上面をシード結晶として、液相成長によりGaIn結晶からなるLPE-GaIn結晶1204を成長させた。液相成長は、図8に示すLPE装置を用いて行った。坩堝内にナトリウムとガリウムとを秤量し、その中に図12（c）のテンプレートを挿入して、50atm（ $50 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）の窒素加圧雰囲気、800℃で、100時間成長させ、図12（d）のLPE-GaIn結晶を成長した。液相成長では、横方向の成長速度が速いので、図12（d）に示すように、凸部

同士から成長したLPE-GaN結晶を合体させることができた。

【0143】

本実施例で得られたLPE-GaN結晶は、凸部上と合体部とは転位が多く観測されたが、それ以外の部分では低転位であった。本発明では、凸部の周期が300 $\mu$ mであったので、100 $\mu$ m以上の広い領域において低転位の領域を実現できる。そのため、例えば、半導体レーザなどを作製する際、導波路を形成するためのマスク合わせの精度を緩和でき、また、高出力半導体レーザに必要なワイドストライプの導波路を形成できるので、実用的な効果は大きい。

【0144】

以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【産業上の利用可能性】

【0145】

以上説明したように、本発明の半導体基板の製造方法によれば、特性が高いIII族窒化物結晶を備える基板を容易に製造できる。また、この半導体基板を用いることによって、特性が高い半導体装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0146】

【図1】本発明の製造方法の一例を示す工程断面図である。

【図2】本発明の製造方法の一工程を示す(a)一例の上面図および(b)他の一例の上面図である。

【図3】本発明の製造方法の他の一例を示す工程断面図である。

【図4】(a)～(c)は、本発明の製造方法の一工程の例を示す断面図である。

【図5】GaN融液へのIII族窒化物の溶解性を示す断面図である。

【図6】(a)～(d)は、本発明の製造方法のその他の一例を示す工程断面図である。

【図7】本発明の製造方法に用いられる製造装置について一例の構成を示す模式図である。

【図8】本発明の製造方法に用いられる製造装置について一例の構成を示す模式図である。

【図9】本発明の製造方法に用いられる製造装置について一例の構成を示す模式図である。

【図10】本発明の製造方法で製造される半導体装置の一例を示す断面図である。

【図11】本発明の製造方法のその他の一例を示す工程断面図である。

【図12】本発明の製造方法のその他の一例を示す工程断面図である。

【符号の説明】

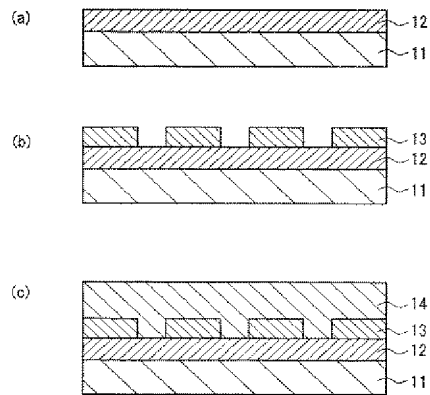
【0147】

- 11、1100 基板
- 12、33、33a、33b、33c、1101 半導体層
- 13、32、63、1102 マスク膜
- 14、34 III族窒化物結晶
- 13g、13h 貫通孔
- 61、1201 サファイア基板
- 62、1202 半導体層
- 64、1104 GaN結晶
- 1103 酸化領域
- 1203 レジスト膜
- 1204 LPE-GaN結晶
- A サファイア基板
- B 半導体層
- C マスク膜

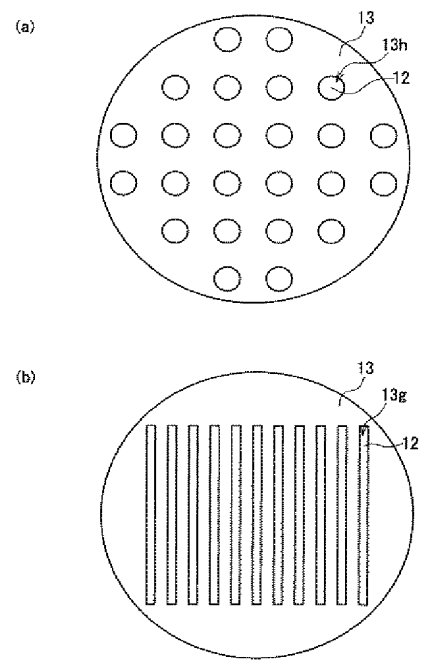


71 ガスタンク  
72、802 圧力調整器  
73 バルブ  
74 容器  
75、80 電気炉  
76、95 坩堝  
81 チャンバー  
82 炉蓋  
83、92 ヒータ  
84a、84b、84c、93 熱電対  
85 炉心管  
86 坩堝  
87 融液  
88 基板固定部  
89a、89b モータ  
800a、800b、800c ゾーン  
800 フロペラ  
801 ガス源  
803 ガス精製部  
91 育成炉  
94 固定台  
95 坩堝  
96 融液  
97 種結晶  
98 流量調節器  
99 管  
900、901 矢印  
902 回転軸  
100 半導体レーザ  
101 基板  
102、108 コンタクト層  
103、107 クラッド層  
104、106 光ガイド層  
105 活性層  
109 絶縁膜  
101、110 電極

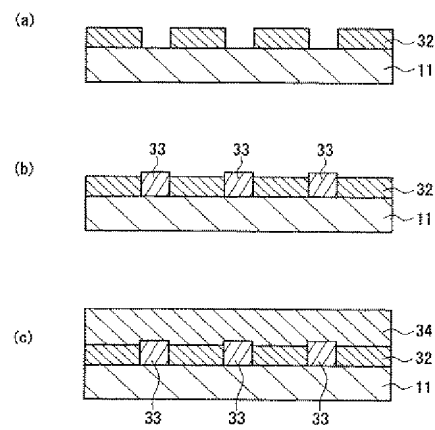
【図1】



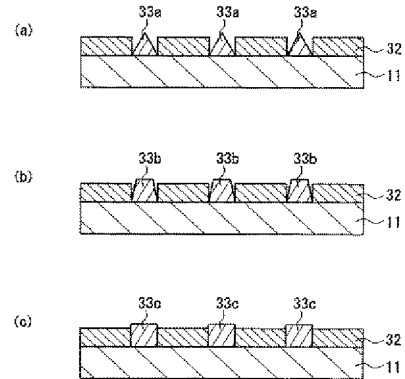
【図2】



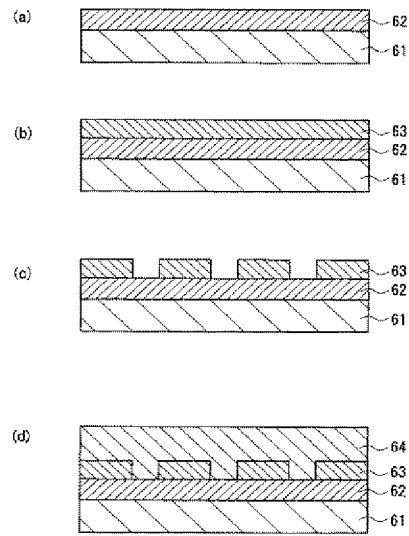
【図3】



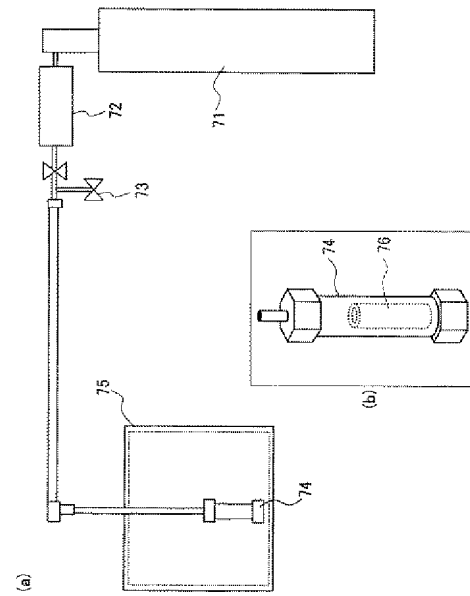
【図4】



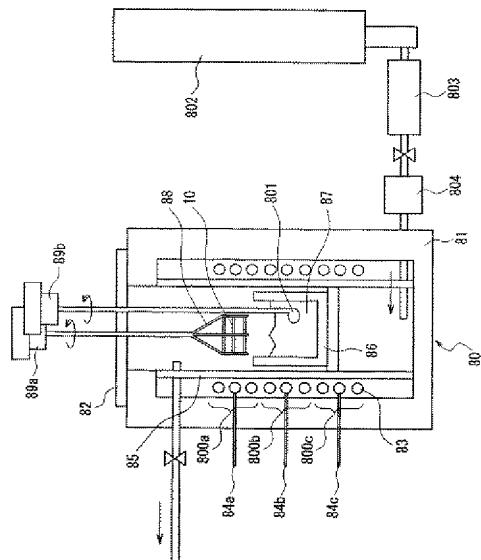
【図6】



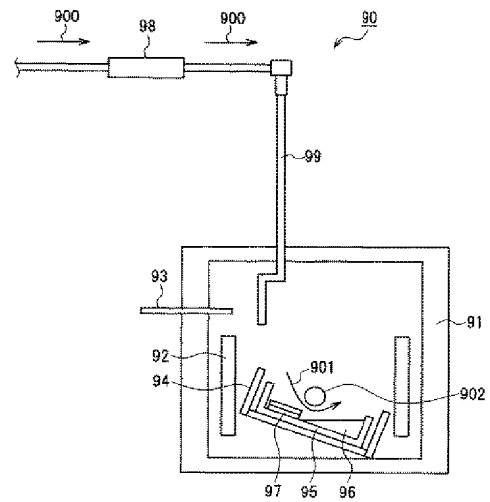
【図7】



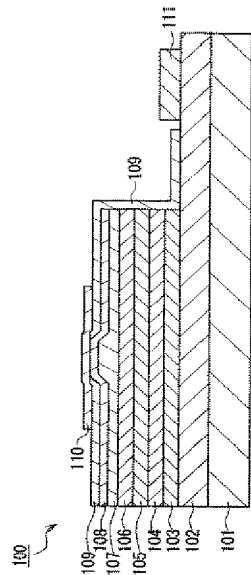
【図8】



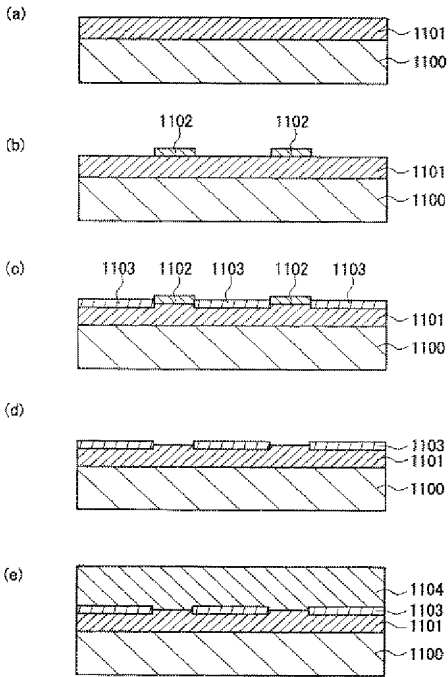
【図9】



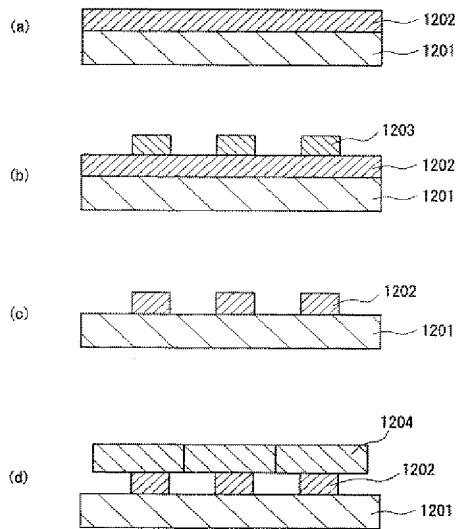
【図10】



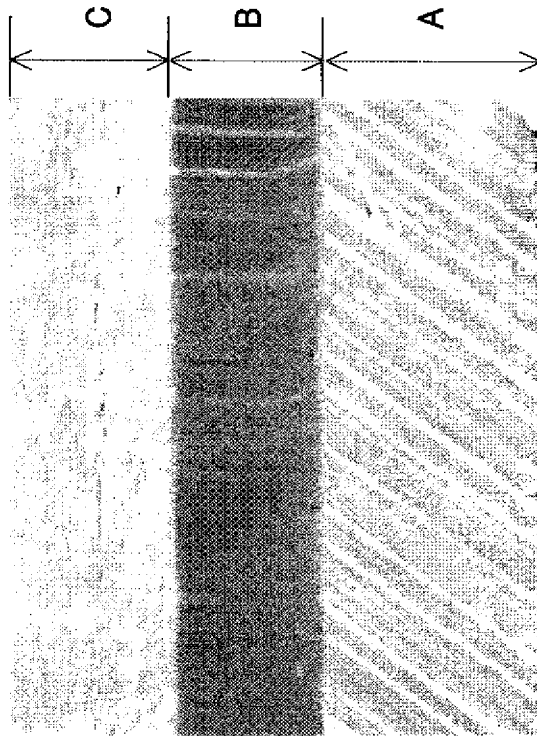
【図11】



【図12】



【図5】



- (72)発明者 木戸口 勲  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 石橋 明彦  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 佐々木 孝友  
大阪府吹田市山田西2丁目8番 A9-310号
- (72)発明者 森 勇介  
大阪府吹田市山田丘2番1号 大阪大学大学院工学研究科内
- (72)発明者 川村 史朗  
大阪府吹田市山田丘2番1号 大阪大学大学院工学研究科内
- Fターム(参考) 4G077 AA02 AA03 BE11 BE15 CG02 EA06 ED06 EE07 EF03 HA02  
HA12 QA04 QA11 QA34 QA71 QA74  
5F053 AA03 BB52 BB53 GG01 GG05 HH04 LL02 LL03 PP07